

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

6

(11)Publication number : 03-115460

(43)Date of publication of application : 16.05.1991

(51)Int.Cl.

C08L 77/06
B32B 27/34
C08J 5/18
// C08L 77:06

(21)Application number : 02-193786

(71)Applicant : AMOCO CORP

(22)Date of filing : 21.07.1990

(72)Inventor : MATLACK JOHN D
VILLANUEVA JAMES G
NEWMAN BRUCE A
LILLWITZ LAWRENCE D
LUETKENS JR MELVIN L
SCHMIDT GREGORY E

(30)Priority

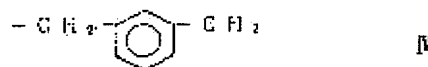
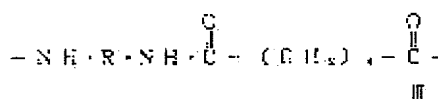
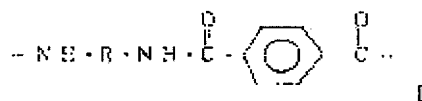
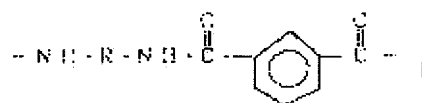
Priority number : 89 383185 Priority date : 21.07.1989 Priority country : US

(54) POLYAMIDE COMPOSITION IMPROVED IN GAS BARRIER PROPERTIES

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance transparency, whitening resistance, fogging resistance and gas cutting-off properties by blending amorphous polyphthalamide and metaxylenediamine-containing polyamide.

CONSTITUTION: 99-1 wt.% of amorphous polyamide consisting of 50-27.5 mol.% of isophthalic acid, 0-22.6 mol.% of terephthalic acid and 50 mol.% of hexamethylenediamine and 1-99 wt.% of metaxylenediamine-containing polyamide consisting of 50-35 mol.% of adipic acid, 0-15 mol.% of isophthalic acid and 50 mol.% of metaxylenediamine are blended to obtain a polyamide compsn. containing units represented by formulae I-III (wherein R is divalent groups represented by formulae IV or V and the formulae IV and V are contained in the units of the formulae I-III in a mol. ratio of 0.5-50/49.5-0) in such a ration that a mol. ration of dicarboxylic acids in the formulae I-III becomes 49.5-0.5/0-20/0.5-49.5 and having a glass transition temp. of 90° C or higher and an oxygen permeation speed of 2.0 cc.mil/100 in2.day/atmospheric pressure or less.



⑫ 公開特許公報(A)

平3-115460

⑤ Int.Cl.⁵C 08 L 77/06
B 32 B 27/34
C 08 J 5/18

識別記号

L Q W
C F G

庁内整理番号

9053-4 J
7016-4 F
8517-4 F ※

⑬ 公開 平成3年(1991)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全16頁)

⑭ 発明の名称 ガス遮断性の改良されたポリアミド組成物

⑰ 特 願 平2-193786

⑱ 出 願 平2(1990)7月21日

優先権主張 ⑳ 1989年7月21日 ㉑ 米国(U S) ㉒ 383185

⑳ 発 明 者 ジョン・ドウテイ・マ アメリカ合衆国ジョージア州30247, リルバーン, デイジ
ツトラツク ー・ナツシュ・ドライブ 586

㉑ 発 明 者 ジェームズ・グレゴリ アメリカ合衆国ジョージア州30278, スネールヴィル, ド
ー・ヴィラヌエバ ツグウッド・サークル 2138

㉒ 発 明 者 ブルース・アラン・ニ アメリカ合衆国ジョージア州30278, スネールヴィル, ド
ューマン リフトウッド・ブレース 1841

㉓ 出 願 人 アモコ・コーポレーシ アメリカ合衆国イリノイ州60601, シカゴ市 イースト・
ョン ランドルフ・ドライブ 200

㉔ 代 理 人 弁理士 湯 浅 恭 三 外 4 名

最終頁に続く

明 細 書

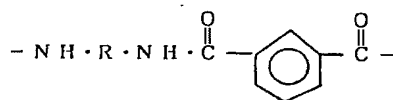
1. [発明の名称]

ガス遮断性の改良されたポリアミド組成物

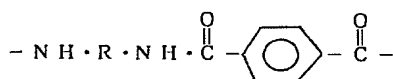
2. [特許請求の範囲]

1. 以下の反復単位:

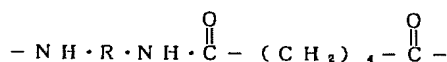
A



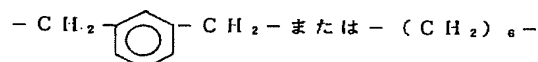
B



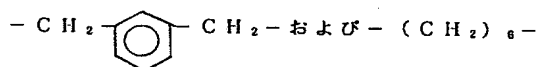
C



を、A、BおよびC中のジカルボン酸のモル比が
49.5-0.5/0-20/0.5-49.5とな
る割合で含むポリアミド組成物であって、Rは、



からなる二価の基であり、ただしこれらの基:



は単位A、BおよびC中にモル比約0.5-50
/49.5-0で含まれるポリアミド組成物。

2. ガラス転移温度が90℃以上でありそして酸
素透過速度が約2.0cc・mil/100平方
インチ・日・気圧以下である請求項1記載のポリ
アミド組成物。

3. 前記ポリアミド組成物は、約99重量%の無
定形ポリフタルアミドと約1ないし約99重量%
のメタキシレンジアミン含有ポリアミドとの混和
性ブレンドからなる請求項1記載のポリアミド組
成物。

4. 前記ポリアミド組成物は、約75ないし約2
5重量%の無定形ポリフタルアミドと約25ない
し約75重量%のメタキシレンジアミン含有ポリ
アミドとの混和性ブレンドからなる請求項1記載

のポリアミド組成物。

5. 前記ポリアミド組成物は、約60ないし約40重量%の無定形ポリフタルアミドと約40ないし約60重量%のメタキシレンジアミン含有ポリアミドとの混和性ブレンドからなる請求項1記載のポリアミド組成物。

6. 前記無定形ポリフタルアミドは、イソフタル酸とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのモル比が50-27.5/0-22.5/50のコポリマーからなる請求項3、4又は5記載のポリアミド組成物。

7. 前記無定形ポリフタルアミドは、イソフタル酸とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのモル比が30/20/50のコポリマーからなる請求項3、4又は5記載のポリアミド組成物。

8. 前記メタキシレンジアミン含有ポリアミドは、アジピン酸とイソフタル酸とメタキシレンジアミンとのモル比が約50-35/0-15/50のコポリマーからなる請求項3、4または5記載のポリアミド組成物。

発明の背景

種々の無定形ポリアミド組成物およびこの組成物の広範囲の用途は周知である。このような組成物は一般には、透明性が高くそして明確な融点がないという特徴を有する。このような組成物の用途はフィルム、ラミネートおよび成型品等である。これらの組成物の幾つかは熱的性質が比較的乏しくそのため比較的低い温度での用途のみに限定されるという欠点がある。

米国特許第2,715,620号に開示されているこのような組成物の例はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのポリアミドである。しかしながら米国特許第4,250,297号に報告されているように、このような組成物は昇温下での寸法安定性が乏しい。この特許は、ヘキサメチレンジアミンの一部を2,2,4および2,4,4トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物で置き換えることにより前記欠点を克服することを提案している。

テレフタル酸およびイソフタル酸またはこれら

9. 前記メタキシレンジアミン含有ポリアミドは、アジピン酸とメタキシレンジアミンとのモル比が約50/50のコポリマーからなる請求項3、4または5記載のポリアミド組成物。

10. フィルム、ラミネートまたは成型品の形態の請求項1ないし9の何れかに記載のポリアミド組成物。

3. [発明の詳細な説明]

発明の分野

本発明は、相対湿度が高いときでも高透明性、耐白化性および耐曇り性の良好な優れたガス遮断性を有するポリアミド組成物、並びにこのような組成物からなる加工品に関する。より詳しく述べると、本発明はヘキサメチレン反復単位とメタキシレンイソフタルアミド反復単位とアジバミド反復単位と任意にテレフタルアミド反復単位とからなり、透明性が高く、耐白化性が高く、ガラス転移温度 T_g が少なくとも約90℃でそして酸素透過速度が約2.0cc-ミル/100平方インチ・日・気圧以下であるポリアミド組成物に関する。

の誘導体とヘキサメチレンジアミンとに基づく無定形ポリアミドは、米国特許第3,379,695および3,475,387号に記載されているように公知である。このような組成物はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのポリアミドと比べて改良された熱蠕み温度を示すが、この組成物から作られる成型品の透明性は損なわれ、そしてイソフタル酸とテレフタル酸とのモル比が低すぎると、昇温化での使用中にポリマーの結晶化が起こるかもしれない。

米国特許第2,766,222号はイソフタル酸またはイソフタル酸/テレフタル酸混合物とメタキシレンジアミンとから作られる透明な組成物を開示しており、しかもこのような組成物は透明性が高く、耐熱性および耐薬品性が良好で、そして引っ張り強度および衝撃強度の優れた成型品の製造に適していると述べている。このような組成物の軟化点は150-170℃であると実施例で述べている。また、約40モル%以上のイソフタル酸をテレフタル酸と置換すると組成物の透明性は

損なわれると開示されている。

米国特許第4,018,746号は透明なメタキシレンジアミンベースの組成物に関するものであり、炭素原子数4-20の直鎖脂肪族ジアミンとメタキシレンジアミンとの混合物またはメタキシレンジアミンとパラキシレンジアミンとの混合物および炭素原子数5-20の飽和脂肪族ジカルボン酸とテレフタル酸およびイソフタル酸から選ばれる少なくとも一種の芳香族ジカルボン酸との混合物から作られるポリアミドを開示している。ジアミン混合物の脂肪族ジアミン含量は5-90モル%でジカルボン酸混合物の脂肪族の酸の含量は10-90モル%とされている。これらのポリアミドはシート、板、チューブ、ワイヤ被覆および射出成型部品等の透明品の製造に有用であると言われている。

メタキシレンジアミンの成形容器への用途は米国特許第4,398,642号に開示されており、この特許はポリエステル樹脂の内層と、メタキシレン基含有ポリアミド樹脂の中間層と、湿分不透

許第4,501,781号は、間隙を内側表面層と中間層との間に形成することができ、これは容器の透明性の低下をもたらすと開示している。この特許はポリエチレンテレフタレート樹脂とキシレン基含有ポリアミド樹脂との混合物使用を開示している。

特願昭60-232,952、60-238,355および60-240,452号は、メタキシレンジアミンとイソフタル酸を30ないし100%含むアジピン酸とイソフタル酸との混合物とのコポリマーおよび、コポリマー層とポリエチレンテレフタレート層とからなるポリエステルラミネート成型品を開示している。

米国特許第4,728,549号は、少なくとも二つのメタキシレン基含有ポリアミド樹脂層とメタキシレン基含有ポリアミド層の数よりもひとつ多いポリエチレンテレフタレート層とからなる壁部分からなる配向多層容器を開示しており、開口部の末端部はポリエチレンテレフタレートである。

米国特許第4,800,129号は少なくとも第

過性の合成樹脂の外層とからなる多層容器に関するものである。メタキシレン基含有ポリアミド中間層はガス遮断性を提供すると言われている。しかしながらメタキシレンポリアミドのガラス転移温度は約80℃であり、このような物質から作られる容器は、熱充填工程期間中に容器が暴露されるかもしれない温度を含む昇温下で変形を受け易い。

米国特許第4,535,901号は、最内層と最外層とがポリエステル樹脂層であり、少なくとも一つの間層がメタキシレン基含有ポリアミドである奇数の層からなる多層容器を開示している。中間層を内層および外層の両層で完全に覆って良好な耐水性、優れた耐薬品性および衛生性を提供する。

水の吸収性により未延伸メタキシレンポリアミド樹脂のガラス転移温度T_gと結晶化温度が下がることは公知である。この影響は、内層ガス遮断層としてこのような樹脂を有する多層容器の未配向首部において曇り度として観察される。米国特

一層と第二層とからなる熱成形多層構造体を開示しており、第一層は約120℃以上のT_gを有する無定形ポリアミドと一種類あるいはそれ以上の脂肪族ポリアミドとのブレンドからなり、第二層は構造用熱可塑性樹脂からなる。

ヨーロッパ特許願0212339は、ある層が二軸延伸ポリエチレンテレフタレート樹脂で形成され、第二層がポリエチレンテレフタレート樹脂と5ないし50重量%のキシレン誘導体ポリアミド樹脂との混合物で形成されている中空の二層吹き込み成形ボトルを製造する方法を開示している。

ヨーロッパ特許願0186154は、9層のバリソン、その製造方法およびこのバリソンから作られる多層容器を開示しており、この9層構造体は二つの外層とポリエチレンテレフタレート(PET)の一つの中心層とメタキシレンジアミン(MXDA)ナイロンの二つの中間層とからなり、熱可塑性接着剤樹脂の四つの接着剤層はPET層とMXDAナイロン層との間に位置する。この方法はPET層とMXDA層との間に接着剤層を必要

とする。

ヨーロッパ特許願0288972は、55ないし70モル%の脂肪族ジカルボン酸成分と45ないし30モル%の芳香族ジカルボン酸成分と実質的にメタキシレンジアミンからなるジアミン成分とからなるコポリアミドの少なくとも1層を有する多層構造体を開示している。この特許のコポリアミドはアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸の濃度が比較的高くそしてジアミン成分としてメタキシレンジアミンを使用する。

米国特許第4,133,802号は、優れたガス遮断性を含む優れた機械的および物理的性質を有するメタキシレン基含有ポリアミドの二軸延伸フィルムを開示している。

これらの特許および刊行物は種々の無定形ポリアミドおよびそれらの性質を開示しているが、溶融加工性が容易であること、昇温でこれらの組成物から作られる物品の使用に適した十分に高いガラス転移温度、良好な透明性、良好な耐曇り性、および良好な酸素遮断性を含む望ましいバランス

組成物を提供することにより本発明の目的が達成されることがここに見いだされたのである。有利には、このようなポリアミド組成物は、適当な出発物質の共重合によりまたは所望の成分の割合でポリアミドホモポリマーまたはコポリマーをブレンドすることにより直接作ることができる。このような組成物は単一のT_gを示す。これらの組成物は、フィルム、シート、ラミネートおよび成型品、さらには遮断包装用の単層および多層容器等の広範囲の加工品の用途にうまく適している。本組成物はポリエチレンテレフタレートポリマーに匹敵する熱的性質を有し、それゆえに酸素遮断性と耐曇り性の優れた多壁容器の製造にうまく適している。この酸素遮断性はポリ(メタキシレンジアミド)に近く、本組成物は高湿度条件に暴露したときにでも優れた透明性を保持する。

本発明の要旨

簡単に述べると、本発明のポリアミド組成物は以下の反復単位：

のとれた性質を有するポリアミド組成物の需要がある。

本発明の目的は改良されたポリアミド組成物を提供することである。

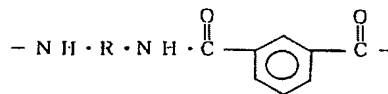
本発明の他の目的は、改良されたガス遮断性、湿分に暴露されたときの耐白化性および加工容易性を示すポリアミド組成物を提供することである。

本発明の更に他の目的は、ポリアミド組成物としての使用に適したものであり、そして改良されたポリアミド組成物を構成する混和性ポリアミドブレンドのためのブレンド成分として使用するのに適したメタキシレンジアミン含有ポリアミドを提供することである。

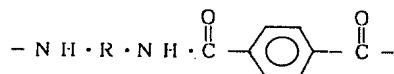
これらの目的および本発明の利点は以下の記述から当業者には明らかであろう。

ヘキサメチレンおよびメタキシレンイソフタルアミド反復単位と、アジバミド反復単位と、任意にテレフタルアミドとを、高度の透明性および耐白化性並びに少なくとも約90℃のガラス転移温度T_gが得られるような割合で含むポリアミド組

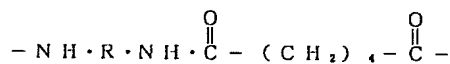
A



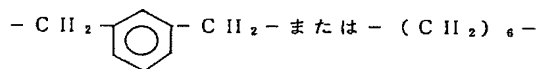
B



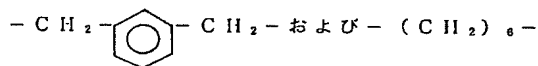
C



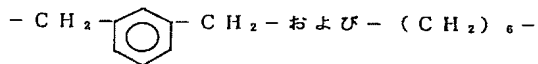
を、A、BおよびC中のジカルボン酸のモル比が
49.5-0.5/0-20/0.5-49.5とな
る割合で含むポリアミド組成物であって、Rは、



からなる二価の基であり、ただしこれらの基：



は単位A、BおよびC中にモル比約0.5-50
/49.5-0で含まれ、好ましくはガラス転移
温度が90℃以上でありそして酸素透過速度が約
2.0 cc・mil/100平方インチ・日・気



は単位A、BおよびC中にモル比約0.
5-50/49.5-0で含まれるポリアミド組
成物は、ガラス転移温度と酸素遮断性との望まし
い組み合わせを有することが分かった。イソフタル
酸、テレフタル酸、アジピン酸、メタキシレン
ジアミンおよびヘキサメチレンジアミンのモル比
が37.5-5/0-15/12.5-37.5/
37.5-12.5/12.5-37.5のポリアミ
ド組成物は、ガラス転移温度が90℃以上であり
そして酸素透過速度が約2.0 cc・mil/1
00平方インチ・日・気圧以下である。

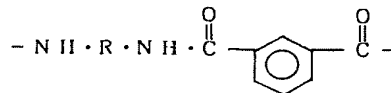
本発明のポリアミド組成物は、Tgが90℃以
上であるので高温での成型品の性能が優れており、
本ポリアミド組成物から作られた未延伸フィルム
で求めた酸素透過速度が約2.0 cc・mil/
100平方インチ・日・気圧以下であるため改良
された酸素遮断性を示し、そして本ポリアミド組

成物から作られるフィルム、ラミネートおよび成
型品等の加工品において改良された耐白化性また
は曇り性を示す。

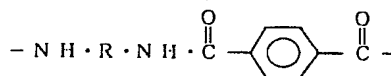
発明の記述

本発明によれば、以下の反復単位：

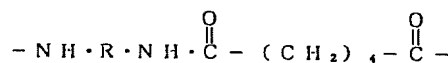
A



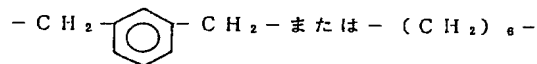
B



C



を、A、BおよびC中のジカルボン酸のモル比が
49.5-0.5/0-20/0.5-49.5とな
る割合で含むポリアミド組成物であって、Rは、



からなる二価の基であり、ただしこれらの基：

成物から作られるフィルム、ラミネートおよび成
型品等の加工品において改良された耐白化性また
は曇り性を示す。

所望のポリアミド組成物は、モダンコントロ
ール社のOx-Trans 1000装置で23℃の
温度、100%酸素および相対湿度0%で、本発
明のポリアミド組成物から作られた未延伸フィ
ルムについて測定すると、酸素透過速度約2.0 c
c・mil/100平方インチ・日・気圧以下を
有する。酸素透過速度約2.0 cc・mil/1
00平方インチ・日・気圧は、メタキシレンジア
ミン/アジピン酸ポリアミドの代表的値である約
0.6 cc・mil/100平方インチ・日・気
圧とPETの代表的値である4.2 cc・mil
/100平方インチ・日・気圧との中間値である。
本発明のポリアミド組成物の下方値の酸素透過速
度は、メタキシレンジアミン/アジピン酸ポリア
ミドの0.6 cc・mil/100平方インチ・
日・気圧に近い。

本発明のポリアミド組成物は、この組成物から

作った加工品を高相対湿度の条件下で周囲温度あるいは昇温下に暴露したときに対白化性あるいは対曇り性が優れている。本ポリアミド組成物は結晶化速度が比較的遅いので、加工品を作るのに使用するときには、溶融加工性が容易で、酸素遮断性が良好でそして透明度の保持が優れたポリアミド組成物となる。

本発明のポリアミド組成物は、イソフタル酸 (I A)、任意にテレフタル酸 (T A)、アジピン酸 (A A)、メタキシレンジアミン (M X D A)、及びヘキサメチレンジアミン (H M D A) を約 $49.5-0.5/0-20/0.5-49.5/0.5-50/49.5-0$ のモル比で共重合することにより作ることができる。本発明のポリアミド組成物はまた、イソフタル酸及び/又はアジピン酸及び/又は、任意にテレフタル酸とメタキシレンジアミンおよび任意に、ヘキサメチレンジアミンとの適当な量および種類のホモポリマーあるいはコポリマーであって、A 単位、B 単位、C 単位、メタキシレン基およびヘキサメチレン基のモル比

は約 $2.0 \text{ cc} \cdot \text{mil} / 100$ 平方インチ・日・気圧あるいはそれ以下である。少量の他の芳香族および脂肪族ジカルボン酸を、トリメチルヘキサメチレンジアミン等のジアミンとともにポリアミド組成物に含めることができる。

イソフタル酸と、任意にテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのモル比 $50-27.5/0-22.5/50$ のコポリマーからなる無定形ポリフタルアミドと、アジピン酸と任意にイソフタル酸とメタキシレンジアミンとのモル比約 $50-35/0-15/50$ のメタキシレンジアミン含有ポリアミド樹脂との混和性ブレンドも本発明のポリアミド組成物に使用できることが見いだされている。好ましい混和性ブレンドは、I A、T A および H M D A をモル比約 $50-27.5/0-22.5/50$ で有する無定形ポリフタルアミド約 99 ないし約 1 重量%と、A A、I A および M X D A をモル比約 $50-35/0-15/50$ で有するメタキシレンジアミン含有ポリアミド（以下、M X D A 樹脂と記す）約 1 ないし約 99 重量

が $49.5-0.5/0-20/0.5-49.5/0.5-50/49.5-0$ を満足するようなものの混和性ブレンドであることができる。

本発明のポリアミド組成物のコポリマーは、適当な酸と適当なジアミンとを適当な割合でそして適当な手段で共重合することにより作ることができる。共重合はバッチ式、半連続式または連続式であることができ、本願出願人の米国特許第 4、603,166 号はこのようなポリマーを製造する方法を開示している。コポリマーを作る反応体は好ましくはイソフタル酸、任意にテレフタル酸、アジピン酸、メタキシレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンを上記のモル比で使用し、好ましいモル比は約 $37.5-5/0-15/12.5-37.5/37.5-12.5/12.5-37.5$ である。最も好ましくは I A/T A/A A/M X D A/H M D A のモル比は約 $30-5/0-15/15-30/30-20/20-30$ である。好ましいモル比のコポリマーの T g は約 90℃ ないし 110℃ であり、酸素透過速度

%とを溶融混合することにより作られる。

本発明のポリマーブレンドの成分として使用することのできる M X D A 樹脂は米国特許第 4,398,642 号に記載されており、この文献を本明細書に含める。この樹脂はモル比が $50/50$ のアジピン酸とメタキシレンジアミンである。M X D A 樹脂の他の例は、上記したホモポリマーを構成するモノマーと他の共重合可能なモノマー、例えば脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミンおよびトリメチルヘキサメチレンジアミン）、および芳香族ジカルボン酸（例えば、テレフタル酸およびイソフタル酸）とのコポリマーである。本ポリアミド組成物を作る混和性ブレンド法に使用する好ましい M X D A 樹脂は、アジピン酸と任意にイソフタル酸とメタキシレンジアミンとのモル比が約 $50-35/0-15/50$ のコポリマーである。より好ましくはモル比が約 $45-35/5-15/50$ の A A/I A/M X D A のコポリマーである。M X D A 樹脂は、A A、I A および M X D A を含むポリアミドを共重合する

適当な手段で作ることができる。

混和性ブレンドに有用な無定形ポリフタルアミドは、ASTMD3417により測定して差動走査熱量計試験における吸熱結晶融点ピークがないことによって表される結晶性が実質的になく、そしてTgがASTMD3418により測定して約120℃高いものである。これらの無定形ポリフタルアミドは、少なくとも一種の脂肪族ジアミン、イソフタル酸、および任意にテレフタル酸から作られる。本発明のポリアミドブレンド組成物の特に好ましいポリフタルアミド成分は、脂肪族ジアミンがヘキサメチレンジアミンでありそしてイソフタル酸／テレフタル酸／のモル比が約100-55/0-45のものである。これらのポリフタルアミド成分は一般には約0.75ないし約1.4dl/gの内部粘度を有し、溶融安定性と加工容易性の観点からは約1.0ないし約1.1dl/gが好ましい。

本発明のポリアミド組成物のポリフタルアミド成分は適当な手段で適当な酸とジアミンとの適当

アミドの製造に関する。

無定形ポリフタルアミドの製造に使用できる脂肪族ジアミンの例はヘキサメチレンジアミンである。少量の2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンも含んでもよく、またはヘキサメチレンジアミンと置換してもよい。無定形ポリフタルアミドを作るのに使用することのできる芳香族ジカルボン酸はイソフタル酸、テレフタル酸、およびアルキル置換のイソフタル酸およびテレフタル酸並びにこれらの酸の混合物である。

好ましい無定形ポリフタルアミドはイソフタル酸／テレフタル酸／ヘキサメチレンジアミンのモル比が約50-27.5/0-22.5/50である。これらのポリフタルアミドはほとんどあるいは全く結晶性を示さず、結晶性の傾向はイソフタル酸含量の増加により減少する。

約50ないし約27.5モル%のイソフタル酸と約0ないし約22.5モル%のテレフタル酸と約50モル%のヘキサメチレンジアミンとの反応

な割合から作ることができる。一つの製造法は塩製造工程を含み、これは好ましくは妥当な化学量論を達成するためにバッチ式で行われ、ここで酸、ジアミンおよび溶媒を適当反応容器に適当な量で加え、塩形成を起こさせるが塩がオリゴマーにはつきりと転換するのを避けるのに効果的な条件下で維持する。水は好ましい溶媒でありそして温度は好ましくは、転換を最小にするために約120℃以下に維持する。塩製造工程の生成物を、バッチ式あるいは連続式で操作される縮合域に導入できる。縮合域では塩からポリマーへの実質的な転換が起こる。次いで縮合生成物を典型的には二軸押し出し機等の仕上げ域に導入して、更に転換を進めそして、縮合域で達成される約0.1ないし約0.6dl/gの水準から約0.8dl/gあるいはそれ以上へと内部粘度を一般には高める。高分子生成物を仕上げ域から回収し、そして例えばベレット化しあるいは充填剤、添加剤等と混合する。本願出願人の米国特許第4,603,193および4,831,108号はまたこのようなポリフタル

生成物から得られる無定形ポリフタルアミドと、約50ないし約35モル%のアジピン酸と約0ないし約15モル%のイソフタル酸と約50モル%のメタキシレンジアミンとの反応生成物から得られるMXDA樹脂との押し出し溶融混合することにより、射出吹き込み容器における酸素遮断性と耐白化性が改良されることが見いだされている。ここで無定形ポリフタルアミドとMXDA樹脂との溶融ブレンドは、MXDA樹脂と無定形ポリフタルアミドとの合計重量に基づき最大99重量%の無定形ポリフタルアミド、好ましくは約75ないし約25重量%の無定形ポリフタルアミド、最も好ましくは約60ないし約40重量%の無定形ポリフタルアミドからなる。これらの水準でのMXDA樹脂と無定形ポリフタルアミドとの混和性ブレンドは酸素遮断性、容器のあまり配向されていない部分の耐白化性および撹り性を、相対湿度が高いときに改良する。

本発明のポリアミド組成物は、MXDA樹脂のベレットと無定形ポリフタルアミドのベレットと

特開平3-115460(8)

を混合し、ペレット混合物が加熱軟化あるいは溶融している温度で空気への暴露を最小限にしてペレット混合物を加熱し、混合物を1平方インチ当たり500ポンド以上の圧力にかけ、そして高剪断作用で乱流を起こしそして層間混練して混和性ブレンドを形成することにより作ることができる。加工中のMXDA樹脂と無定形ポリフタルアミドの湿分含量は約50ないし約500ppm、好ましくは約100ないし200ppmの水分量であるべきである。従来の乾燥装置を使用してこれらの湿分水準を得ることができる。

本ポリアミド組成物には任意に、帯電防止剤、潤滑剤、粘着防止剤、安定剤、染料、顔料等の添加剤を配合してもよい。

これらのポリアミドは、優れた耐酸素透過性の必要な遮断用包装に使用できる。本明細書において用語「容器」とは、本発明のポリアミド組成物を含む包装に適した成形物品を意味する。このような成形物品は本ポリアミド組成物から押し出されたものであって遮断層、容器ライナー並びにラ

発明のポリアミド組成物を使用して作ることのできる容器は、本発明のポリアミド組成物からなる一層構造体を有するか、あるいは少なくとも1層が本発明のポリアミド組成物である少なくとも2層の合成樹脂からなる多層構造体を有する。多層容器は好ましくは熱可塑性樹脂の内層と、本ポリアミド組成物の中間層と、湿分不透過性の熱可塑性樹脂または合成樹脂の外層とからなり、これらの内層、中間層および外層を容器壁の薄い部分で少なくとも1方向に配向する。本発明の組成物の少なくとも1層と他の熱可塑性樹脂の少なくとも1層とからなる多層ボトルを包含する本発明のポリアミド組成物の射出成型ボトルは、「成形ボトルとその製造方法」と題する本願出願人の米国特許願第 詳細に開示されている。

一般的には本発明のポリアミド組成物を使用して、容器予備成形体、すなわち単層あるいは多層のバリソンを形成しそしてバリソンを配向しそしてブロー成形することにより単層または多層の容器を作ることができる。優れたガス遮断性と高透

ミネートおよび複合体の成分として使用できるシートおよびフィルムのみならず、押し出しおよび射出吹き込み成形容器、例えばボトル、フィルムおよび、ボトル、ジャー、缶、ボール、トレイ、皿および袋等に熱成型される容器をも含む。

本発明のポリアミド組成物を含むフィルムは、Tダイ法あるいはインフレーション法を使用して溶融法等の慣用法で作ることができる。本ポリアミド組成物を使用して未配向フィルムを溶融法のTダイ法で作るときは、本ポリアミド組成物を慣用の乾燥装置により適当な水分含量まで乾燥し、添加剤と一緒にしあるいは添加せず、ポリアミド組成物の加工温度よりも高い温度に加熱し、Tダイに押し出し、そして得られるフィルムをロールまたは液浴で冷却してもよい。次いで未延伸フィルムを一軸延伸あるいは二軸延伸して配向フィルムを得る。

本発明のポリアミド組成物がうまく適する特定の用途はフィルム、ラミネート、および器および容器の形態の成型品を含む遮断性包装である。本

明性を有する所望の容器を得るために、バリソンも良好な透明性を有すべきであり、そして更に容器壁（主として本体）の薄い部分の樹脂成分を少なくとも一軸延伸すべきであり、それゆえにバリソンも少なくとも一軸延伸してこのような容器とすべきである。

多層容器の内層および外層を構成する熱可塑性樹脂として、従来の繊維形成用ポリエステルあるいはポリカーボネート樹脂を使用できる。特に、反復単位が主としてエチレンテレフタレートからなるポリエステルであって内部粘度が約0.55ないし1.1dl/gのPETとして知られているものが好ましい。

本発明のポリアミド組成物を使用する多壁容器を作るのに使用される熱可塑性ポリエステル樹脂あるいはポリカーボネート樹脂には任意に適当な量の添加剤、例えば着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、加熱および酸化による性質の劣化を防止する薬剤、抗菌剤、潤滑剤等を配合してもよい。

多層容器においては、湿分不透過性の合成樹脂

外層を多層バリソンの外層として形成することができ、あるいはブレンド層の仕上げとしてのバリソンの配向およびブロー成形、フィルムによるブレンド層の被覆、ある種のガラスおよびボトルに使用されるトップコーティング、スプレーコーティング等の後に外層をブレンド層の上に形成できる。好ましくは外層は多層バリソン上に形成され次いでバリソンを配向および含ブロー成形して容器とする。

従来のポリ(メタキシレンアジバミド)樹脂を含み配向がほとんどあるいは全くない多層または単層の容器の領域では、これらの領域は湿分の存在で白化したりあるいは曇ったりする傾向がある。東洋紡株式会社により頒布されている刊行物「東洋紡ナイロンMXD6」によると、ナイロンMXD6と呼ぶ樹脂に関して、「未配向のMXD6は空気中の湿分を吸収すると白くなる。水分の吸収はガラス転移温度と結晶化温度を下げ、次いでMXD6を室温で結晶化させる。長期間にわたり透明性を必要とするならば、未配向製品は適してい

ない。多層製品(PET/MXD6/PET)に関する限り、外層はMXD6が水分を吸収するのを防ぎ、結晶化をかなり遅らせる。」

しかしながら、本発明者らは、温液充填試験、湿式酸素透過試験、水分による寿命試験の後にそして周囲条件下での貯蔵の後にMXD6ポリマー含有ボトルの白化を観察している。白化が起こるのに必要な時間は、温液充填条件下では24時間以内、室温および相対湿度で貯蔵されたボトルでは約6-8月の範囲である。コア層としてMXD6ポリマー、本発明のポリアミドブレンド組成物、MXD6ポリマーを配合したセラーPA3426(デュボン社の無定形ポリアミド)およびMXD6ポリマーと配合したIA/TA/HMDAのモル比30/20/50の無定形ポリフタルアミドを使用したボトルについて試験した。その結果、コア層としてMXD6ポリマーのみを含むボトルでは48時間以内に白化が起こり、本発明のポリアミド組成物を含むボトルでは8週間の試験期間中に変化はほとんど観察されなかった。

本発明の1具体例を形成するものであるMXDA樹脂と無定形ポリフタルアミドとのポリアミド混和性ブレンドは、多層容器を作るのに使用されるが、MXD6ポリマー単独よりも高いTgを有する。本ポリアミド組成物のTgはポリエステル樹脂と匹敵するため、本ポリアミド組成物はポリエステル樹脂の配向条件下で十分に配向される。高透明度、優れたガス遮断性および熱安定性を有し、それゆえに商業的価値の高い容器を得ることができる。

以下の実施例は本発明を更に解説しているが、これらの実施例は説明のためだけであり、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1

モル比が約30/20/50のイソフタル酸、テレフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから以下のようにしてポリアミドコポリマーを作った：

以下で塩反応器と言う加熱用オイルジャケット付きステンレススチール攪拌容器に、所定量のヘキサメチレンジアミン、水(装填した総量の3

5%を示す)、イソフタル酸およびテレフタル酸を加えた。ジアミンと二酸との総モル数に基づき約1.3モル%の安息香酸をエンドキャップ剤として添加した。ハイポ亜リン酸亜鉛触媒を800ppmの水準で反応器へ添加した。塩反応器に装填した後、窒素でバージしそして218℃に加熱した。最初に塩中の水分をその平行圧力に到達させ次いで窒素で調整することによって、塩反応器中の圧力を480psigに高めた。

塩反応器を出るとすぐに塩水溶液からなる反応器成分を140ミクロンフィルターを経て二頭プランリューブピストンポンプに送った。ポンプの温度を218℃に維持し、そして圧力をポンプ内で1800psigに高めた。ポンプの後に塩溶液を予備加熱帯域に通しそして316℃まで加熱した。昇圧は、塩溶液が予備加熱器を通るときに塩溶液中の蒸気層の形成を防いだ。塩溶液は予備加熱器で40秒間の滞留時間を有していた。

リサーチコントロールバルブにより製造された制御弁(RCV)を通して塩溶液をフラッシュ反

応器に導入し、ここで圧力を1800psigから400psigに下げた。フラッシュ反応器の壁温度を電気加熱器を使用して399℃に保ち、溶液の温度は、反応器中の溶液の場所にもよるが、274℃ないし324℃の範囲であった。フラッシュ反応器の圧力を第二のRCVによって制御した。

フラッシュ反応器を出た後は、塩溶液から形成されたプレポリマーは、30℃でフェノール/テトラクロロエタン中で測定して内部粘度(I.V.)は0.2-0.24dl/gであった。ワーマー&フリーデラー社製の二軸スクリーモデルZSK-30のスクリーにポリマーを直接注入した。開放型スクリー構造を使用して蒸気の除去を促進した。200rpmのスクリー速度を使用してスクリー上に最小充填量を維持した。注入帯域での温度を327℃に維持し、押し出し機のダイヘッドでの温度316℃へと徐々に下げた。押し出し機の次に、ポリマーストランドを水浴に送りそしてペレット化した。生成物のI.V.は0.

用して16.8kg/cm²の圧力下で維持した。液相の温度を216℃に維持した。これらの条件下で溶液の水分量は供給タンク中では、水の反応を無視すると、約35%から約15%に減少した。タンク内の滞留時間は約15分間であった。

内径が0.95cmで長さが274および401cmのものを直列にした二つのジャケット付きオイル加熱ステインレススチールパイプに、2頭式プランリユーベピストンポンプへと約8kg/時の速度でタンクの内容物を供給した。パイプを通して供給されるタンク内容物の溶液を第一パイプの出口ではほぼ160℃に、第二パイプの出口では約165℃に加熱した。両パイプ内の内圧を約128kg/cm²に維持した。

第二加熱パイプの内容物をリサーチコントロールバルブを経て、内径が0.94cmで長さが274cmのジャケット付チューブであってチューブおよび加熱ジャケットの温度を監視するための熱電対を備えたものへと連続的に送った。ジャケット付チューブの圧力を8.1kg/cm²に維持し、

9dl/gであった。

実施例2

モル比が約25/75/103のイソフタル酸、アジピン酸およびメタキシレンジアミンからポリアミドコポリマーを以下のとおりに作った。

加熱オイルジャケット付きのステインレススチール製攪拌反応器に、所定量のメタキシレンジアミン、水(装填した全重量の35%)、イソフタル酸およびアジピン酸を加えた。ジアミンと二酸との総モル数に基づき約1.3モル%の安息香酸をエンドキャップ剤として加えた。二酸の添加中に反応器内容物の温度は周囲温度から70℃に上昇した。ハイポ亜リン酸亜鉛を800ppmの水準で反応器に加え、その後反応器を密封し、窒素で繰り返しバージし、6.7kg/cm²の窒素ブランケットで覆いそして約121℃に加熱しそしてこの温度で維持した。

反応器の内容物をジャケット付きオイル加熱攪拌タンクに連続的に供給し、そしてマイクロプロセッサ制御のリサーチコントロールバルブを使

熱交換流体を加熱ジャケット内で循環させた。

水蒸気と溶融ポリマーとからなるジャケット付チューブの内容物を、ウエルナーフリードラー社のZSK-30の二軸スクリーに連続的に導入した。揮発分を押し出し機バレルの後部排気口から逃がした。100rpmで回転しているスクリーでスクリーのねじ山の間にポリマーを導入し、押し出し機バレルを300-316℃に加熱した。

次いでポリマーメルトを、押し出し機端部に置いたギヤーポンプによってスクリーンチェンジャーへおよび直径0.24cmのストランドダイへと送給した。スクリーンチェンジャーの温度分布を約260℃に下げて良好なストランド性にした。次いでポリマーストランドを水浴に通しそしてペレットに裁断し、得られたポリアミドの内部粘度は60/40フェノール/テトラクロロエタンの溶媒で30℃で測定して約0.60dl/gであった。

実施例3

アジピン酸、イソフタル酸およびメタキシレン

ジアミンとからコポリマーを以下のように作った。

37.1重量部(pbw)のアジピン酸(モンサント社製)、14.1pbwのイソフタル酸(アモケミカル社のIPA-99)、1.3pbwの安息香酸(モンサント社製)、および0.001pbwのハイポ亜リン酸ナトリウム触媒(モンサント社製)を、ジャケット付4CV(アトランティックリサーチ社のヘリコーン反応器)に室温で加えた。30pbwの量に相当する洗浄水と水を反応器に加えそして攪拌機を始動させた。反応器を窒素ガスで数回フラッシュしそして反応器加熱系を始動させ、そして反応器を51℃の温度に加熱した。反応器が51℃の温度に達した後に、47.4pbwのメタキシレンジアミン(三菱ガス化学社製)を一定の速度で反応器へと5時間にわたりゆっくりと添加した。メタキシレンジアミン添加器具を洗うために、3.3pbwに相当する水を反応器に加えた。反応器を加熱し、そして窒素ガスを反応器に導入する前に135℃で30分間維持した。反応器を299℃の温度に加熱し、

水分を反応器の塔頂から除去しながら299℃でほぼ45分間保持した。温度を僅かに下げ、そして水浴とチョッパーとに樹脂生成物をストランドにして送ることにより生成物を反応器から除去した。ポリマー反応生成物を一夜冷却し、5mmの粒徑に粉砕し、そして部分真空条件下で80-100℃で一夜乾燥させた。ポリマー生成物の内部粘度は60/40重量比のフェノール/テトラクロロエタンで30℃で測定して0.9dl/gであり、ガラス転移温度は100℃であった。

ニッセイASB製のASB250THを使用し、PET間に本実施例3で作ったポリアミドの層を有するバリソンの同時射出成形により作られた多層ボトルの中間層から得られた薄いフィルムから、モダンコントロールカンパニーのオキシラン1000測定装置で酸素透過速度を求めることにより酸素遮断性を求めた。23℃、相対湿度0%および100%酸素で測定して酸素透過速度0.55cc-mil/100平方インチ・日・気圧の値を得た。相対湿度80%の加湿条件下で

は、0.25cc-mil/100平方インチ・日・気圧の値を得た。

同様のポリマーの調製並びに他のIA/AAモル比のメタキシレンジアミンとの組成物での実験を用意し、そして上記の手法によりフィルムを形成した。これらのポリアミドおよびフィルムの測定されたI.V.値およびTg値を以下の第1表に掲げる。

第1表

メタキシレンジアミン含有ポリアミド

酸組成(モル%)		I.V. dl/g	Tg ℃	酸素透過速度 cc-mil/100in ² ・日・気圧
アジピン酸	イソフタル酸			
75	25	0.93	99	0.60
85	15	0.92	92	0.44
93	7	2.32	85	0.22

実施例4

モル比が25/15/10/25/25のアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、メタキシレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンから以下のとおりにポリアミドコポリマーを作った。

攪拌機と真空凝縮器を備えた実験室用樹脂釜に25.7pbwのアジピン酸、17.6pbwのイソフタル酸、11.7pbwのテレフタル酸および0.001pbwのハイポ亜リン酸ナトリウム触媒を室温で添加した。反応体の35.2pbwに相当する量の水を反応器に添加しそして攪拌機を始動させて200rpmで運転した。反応器を窒素で数回フラッシュしそして加熱系を始動させて反応器を64℃に加熱した。反応器が64℃に達した後に、24.2pbwのメタキシレンジアミンと20.7pbwのヘキサメチレンジアミンとを17分間にわたりゆっくりと添加した。少量の水を使用して残存ジアミンを添加漏斗から洗い流し、この水を反応器に加えた。反応器を290-300℃に加熱し、そして窒素バージを反応器

に導入して塔頂で水分を追い出した。水分を1時間半にわたって除き、そして反応器内容物は澄んだメルトになった。反応器内容物を290-300℃でさらに1時間半加熱した。搅拌と加熱を終え、そしてまだ熱いうちに樹脂釜からポリマーを取り出し、アルミニウムフォイルに置いて一夜冷却した。ポリマーを5mmの粒徑に粉碎し、部分真空条件下で80-100℃の温度で一夜乾燥させた。ポリマー生成物の内部粘度は、60/40重量比のフェノール/テトラクロロエタン溶媒で30℃で測定して0.79dl/gであり、T_gは100℃であった。ポリマー生成物を使用してバサデラハイドロリック社のモデルS100-2376 100トンプレスで圧縮成形フィルムを作った。1ミル許容差に粉碎した半インチ硬化スチールを定盤用に使用して薄手フィルムにプレスした。フィルムの酸素透過速度を測定し、23℃100%の酸素でモダンコントロール社のオキシートラン1000装置で測定して1.61cc-cm²/100平方インチ・日・気圧の値であっ

0重量比のブレンドに相当し、APAはIA/TA/HMDAのモル比が30/20/50であり、MXDA樹脂はAA/MXDAのモル比が50/50であった。MXDA樹脂とAPAとのブレンドは、秤量済みのMXDA樹脂とAPAとを、ナイロン樹脂加工用に典型的に使用されるスクリーを有する3/4" プラベンダー押し出し機に加えることにより作った。これら未延伸フィルムの酸素透過速度を、モダンコントロール社のオキシートラン1000で測定した。これら未延伸フィルムの酸素透過速度を23℃、酸素100パーセント、および0%の相対湿度で測定し、以下の第2表にT_gとともに第2表に示す。

比較のため、ブレンドのAPAおよびMXDA樹脂成分から同様に作ったフィルムの酸素透過速度も測定した。第2表はまた、与えられたブレンドに対してAPAの重量分率とAPAフィルムの酸素透過速度の測定値との積を、そのブレンドのMXDA樹脂の重量分率とMXDA樹脂フィルムの測定された酸素透過速度との積を加えることに

た。

実施例5

以下のとおりにフィルムを作り、そしてMXDA樹脂、無定形ポリフタルアミド、実施例4のコポリマーおよびMXDA樹脂/無定形ポリフタルアミドのブレンドについてこれらのフィルムの酸素透過速度を測定した。

MXDA樹脂、実施例1の無定形ポリフタルアミド(APA)、実施例4のコポリマーおよびMXDA樹脂/APAのブレンドであって4インチ×4インチの寸法のフィルムを押し出しにより作った。APAとAPAを使用したブレンドは、モル比が30/20/50のIA/TA/HMDAの実施例1のAPAを使用した。MXDA樹脂およびMXDAを使用したブレンドは、モル比が50/50のAA/MXDAの東洋紡株式会社のT-600MXD6樹脂を使用した。実施例4のコポリマーはAA/IA/TA/MXDA/HMDAのモル比が25/15/10/25/25のものであり、ここでAPA/MXDA樹脂の50/5

より求めた酸素透過速度の計算値をも示している。

第2表

酸素透過速度の測定値と計算値

組成(重量比)	T _g (℃)	酸素透過速度 (cc-mil/100平方インチ・日・気圧)	
		測定値	計算値
MXDA樹脂	80	0.55	--
APA/MXDAブレンド (25/75)	91	0.85	1.46
APA/MXDAブレンド (50/50)	102	1.5	2.38
コポリマー	100	1.6	--
APA/MXDAブレンド (75/25)	112	2.3	3.29
APA	123	4.2	--

第2表からわかるように、本発明のブレンドとコポリマー組成物の酸素透過速度の測定値は計算値よりもかなり低く、これはこの性質は本発明のポリアミドブレンド組成物に対しては混合物の規則に従わないことを示している。

実施例 6

以下のとおりにMXDA樹脂／無定形ポリフタルアミドのブレンドでフィルムを作りそしてこれらフィルムの酸素透過速度を測定した。

MXDA樹脂、MXDA樹脂／無定形ポリフタルアミドおよび無定形ポリフタルアミドのフィルムを押し出しにより作ったが、ブレンドは実施例5の手法により形成した。MXDA樹脂は東洋紡株式会社のT-600MXD6であった。無定形ポリフタルアミドはセラーPA3426であり、無定形ポリフタルアミドはE、I、デュボン社製で、IA/TA/HMDAのモル比が約35/15/50のものであった。MXDA樹脂とAPAとのブレンドを、秤量したMXDA樹脂とAPAとをナイロン加工用に典型的に使用されるスクリュウを備えた3/4" プラベンダー押し出し機に加えることにより作った。これら未延伸フィルムの酸素透過速度をモダンコントロールカンパニーのOx-Trans 1000で23℃の温度、酸素100%、相対湿度0%で求め、以下の第3表にT

第3表

酸素透過速度の測定値と計算値

組成(重量比)	Tg(℃)	酸素透過速度 (cc-mil/100平方インチ・日・気圧)	
		測定値	計算値
MXDA樹脂	80	0.55	—
セラー PA/MXDAブレンド (25/75)	90	0.96	1.36
セラー PA/MXDAブレンド (50/50)	100	1.5	2.18
セラー APA/MXDAブレンド (75/25)	100	2.3	2.99
セラーPA	120	3.8	—

第3表からわかるように、本発明のブレンドとコポリマー組成物の酸素透過速度の測定値は計算値よりもかなり低く、これはこの性質は本発明のポリアミドブレンド組成物に対しては混合物の規則に従わないことを示している。

gとともに示す。

比較のため、ブレンドのセラーPAおよびMXDA樹脂成分から同様に作ったフィルムの酸素透過速度をも求めた。第3表はまた、与えられたブレンドのセラーPAの重量分率をセラーPAフィルムの酸素透過速度の測定値に乗じたものを、ブレンドのMXDA樹脂の重量分率をMXDA樹脂フィルムの酸素透過速度の測定値に乗じたものに加えることにより求めた酸素透過速度の計算値をも示している。

実施例 7

MXDA樹脂、MXDA樹脂／無定形ポリフタルアミドのブレンドおよび無定形ポリフタルアミドのフィルムを押し出しにより作ったが、ブレンドは実施例5の手法により形成した。MXDA樹脂は東洋紡株式会社のT-600MXD6であった。無定形ポリフタルアミドはNydu r T40であり、ペイヤー社製で、イソフタル酸／ヘキサメチレンジアミンのモル比が約50/50のものであった。MXDA樹脂とNydu r T40とのブレンドは、秤量したMXDA樹脂とNydu r T40とをナイロン樹脂加工用に典型的に使用されるスクリュウを備えた3/4" プラベンダー押し出し機に加えることにより作った。これら未延伸フィルムの酸素透過速度をモダンコントロールカンパニーのOx-Trans 1000で23℃の温度、酸素100%、相対湿度0%で求め、以下の第4表にTgとともに示す。与えられたブレンドのNydu r 40の重量分率をNydu r T40フィルムの酸素透過速度の測定値

に乗じたものを、ブレンドのMXDA樹脂の重量分率をMXDA樹脂フィルムの酸素透過速度の測定値に乗じたものに加えることにより、酸素透過速度の計算値を求めた。

第4表

酸素透過速度の測定値と計算値

組成(重量比)	T _g (°C)	酸素透過速度 (cc-mil/100平方インチ・日・気圧)	
		測定値	計算値
MXDA樹脂	80	0.60	--
Nydur T40/MXDAブレンド (25/75)	91	0.89	1.18
Nydur T40/MXDAブレンド (50/50)	101	1.23	1.77
Nydur T40/MXDAブレンド (75/25)	112	1.86	2.35
Nydur T40	122	2.93	--

IA/TA/HMDAのモル比が30/20/50のAPAを含む実施例5のブレンドのように、IA/HMDAのモル比が50/50の本実施例のブレンドは計算値よりも良好な酸素透過速度を有していた。

実施例8

テレフタル酸とトリメチレンヘキサメチレンジアミンとの無定形ポリアミドであるトロガミドT；半結晶性脂肪族ポリアミドであるナイロン610；トロガミドT/ナイロン610の50/50重量/重量ブレンド；およびトロガミドT/MXD6の50/50重量/重量ブレンド；のフィルムを押し出しにより作り、そしてこれらの未延伸フィルムの酸素透過速度をモダンコントロールカンパニーOx-Tran1000装置で23℃、酸素100%、相対湿度0%で求めた。トロガミドTはハルスアメリカ社製であった。ナイロン610はBASF社製であり、MXD6は東洋紡株式会社製であった。T_gを求めた組成のT_gとともに酸素透過速度の測定値を第5表に示す。

第5表

酸素透過速度の測定値

組成(重量比)	T _g (°C)	酸素透過速度 (cc-mil/100平方インチ・日・気圧)
		計算値
ナイロン610	—	17.2
TrogamidT/nylon610 (50/50)	—	19.2
Trogamid T	152	10.9
Trogamid T/MXD (50/50)	138	2.7

第5表に示す酸素透過速度からわかるように、無定形ポリアミドと半結晶性ポリアミドとの全てのブレンドが混合物の規則により得られる計算値よりも良好な酸素透過速度を示すとは限らない。実施例8で比較例として使用した物質であるトロガミドTとナイロン610では、ブレンドの酸素透過速度はブレンド成分のどちらよりも大きいが、本発明のポリアミド組成物の代表であるトロガミドT/MXD6のブレンドは、酸素透過速度の予

想外の改良を示している。

実施例 9-11.

実施例 9 は、グッドイヤー 7207 PET 樹脂を使用してニッセイ ABS 製の ASB250TH 装置で 12 流体オンスの丸型容器の形態の単層容器にブロー成型した対照例である。

実施例 10 は、12 流体オンスの丸型容器であってニッセイ ABS 製の ASB250TH 装置でブロー成型したものであって、外層と内層が PET 樹脂であり、中間層が MXDA 樹脂とポリフタルアミドとの重量比が 50/50 のブレンドである多層容器であった。MXDA 樹脂は東洋紡株式会社の T-600MXD6 樹脂であった。無定形ポリフタルアミドは、デュボン社の無定形ポリフタル酸/テレフタル酸/ヘキサメチレンジアミンのモル比が 35/15/50 のコポリマーであった。PET 樹脂はグッドイヤー 7207 であった。

実施例 11 は、12 流体オンスの丸型容器の形態であってニッセイ ABS 製の ASB250TH 装置でブロー成型したもので、外層と内層が PE

第 6 表の結果から明らかなように、実施例 10 および 11 のボトルは、実施例 9 の PET のみのボトルと比べて著しく優れた酸素透過性を有する。

実施例 12-14

12 流体丸型容器の形態の容器をニッセイ ABS 製の ASB250TH 装置でブロー成型した。

実施例 12 は、実施例 9 を繰り返して 12 流体丸型容器の形態であってグッドイヤー 7207 PET 樹脂でもってニッセイ ABS により作られた ASB250TH 装置でブロー成型した単層容器を作った。

実施例 13 は、12 流体オンスの丸型容器の形態であって、ニッセイ ABS により作られた ASB250TH 装置で成型したものであって、外層と内層とが PET 樹脂であり、中間層が MXDA 樹脂である多層容器の対照例である。MXDA 樹脂は東洋紡株式会社の T-600MXD6 であった。PET 樹脂はグッドイヤー社の 7207 であった。

実施例 14 は、12 流体オンスの丸型容器の形

T 樹脂であり、中間層が MXDA 樹脂と無定形ポリフタルアミドとの重量比が 50/50 のブレンドである多層容器であった。MXDA 樹脂は東洋紡株式会社の T-600MXD6 であった。無定形ポリフタルアミドは、デュボン社の無定形ポリフタル酸/テレフタル酸/ヘキサメチレンジアミンのモル比が 35/15/50 のコポリマーであった。PET 樹脂はグッドイヤー 7207 であった。ボトルについて測定した物理的性質および酸素透過性を以下の第 6 表に示す。

第 6 表

ボトルの物理的性質および酸素透過性			
実施例	9	10	11
重量 (グラム)	30.8	30.6	30.7
熱さ (ミル)			
平均壁厚	18.6	17.4	17.6
中間層	0	2.2	1.5
酸素透過性 cc/pkg/日	0.027	0.009	0.0085

態であって、ニッセイ ABS により作られた ASB250TH 装置でブロー成型したものであって、外層と内層とが PET 樹脂であり、中間層が MXDA 樹脂と無定形ポリフタルアミドとの重量比 50/50 の本発明によるブレンド組成物であった。MXDA 樹脂は東洋紡株式会社の T-600MXD6 であった。無定形ポリフタルアミドはセラー 3426 であった。PET 樹脂は、実施例 9 で使用したグッドイヤー社 7207 等級であった。ボトルについて求めた物理的性質と酸素透過性と以下の第 7 表にまとめる。

第 7 表

ボトルの物理的性質および酸素透過性			
実施例	9	10	11
重量 (グラム)	30.7	30.5	30.4
熱さ (ミル)			
平均壁厚	20.6	17.9	18.2
中間層	0	1.6	1.2
酸素透過性 cc/pkg/日	0.024	0.009	0.0017

第7表に示されている結果から明らかなように、実施例14のボトルは実施例12と比較して酸素透過性が改良されており、そしてMXD6ポリマーのより厚い中間層を有する実施例12と13との間の中間にある。

実施例15

10オンスの丸型ボトルの形態の多層容器は、ニッセイASB製のASB250TH装置でブロー成型したものであった。内層と外層はPETであり、中間層は東洋紡株式会社のT-600MXD6樹脂であり、無定形ポリアミドは50/50の重量比で配合したセラーPA3426であった。これらのボトルおよび中間層がMXD6のみで作られたボトルの幾らかを水で満たし、キャップし、そして38℃の温度および相対湿度90%で維持されている炉に置いた。38℃でこの炉での48時間の貯蔵後に、中間層がMXD6のボトルの透明性の損失は、ボトル壁における厳しい曇りあるいは“白化”効果の形態で観察された。MXD6とセラーPA3426とのブレンドを含むボトル

は影響を受けずに透明のままであった。

比較例

8オンスの卵型ボトルの形態の多層容器をニッセイASB製のASB250TH装置でブロー成型した。内層と外層はPETであり、中間層は東洋紡株式会社のT-600MXD6樹脂であった。中間層の厚さを全ボトル壁厚の5ないし14%に変化させたこれら7つのボトルを水で満たし、キャップし、そして38℃の温度で維持されている炉に置いた。38℃の炉での48時間貯蔵後に、ボトルの透明性の損失は、ボトル壁の曇りまたは“白化”効果の形態で観察された。曇りの苛酷度は中間層の厚さに対応し、5%の中間壁厚さでは僅かに曇り、14%の中間壁厚さではひどく曇った。

代理人 弁理士 湯浅恭三
(外4名)



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁹

// C 08 L 77:06

識別記号

庁内整理番号

9053-4J

- | | | |
|------|---------------------------------|---|
| ⑦発明者 | ロウレンス・デイル・
リルウィッツ | アメリカ合衆国イリノイ州60137, グレン・エリン, クレ
セント・ブールヴァード 773 |
| ⑦発明者 | メルヴィン・ルイス・
ルートケンズ, ジュニ
アー | アメリカ合衆国イリノイ州60510, バタヴィア, ノース・
アベニュー 1269 |
| ⑦発明者 | グレゴリー・エドワー
ド・シュミット | アメリカ合衆国イリノイ州60510, バタヴィア マンチエ
スター・アベニュー 821 |

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)2月9日

【公開番号】特開平3-115460

【公開日】平成3年(1991)5月16日

【年通号数】公開特許公報3-1155

【出願番号】特願平2-193786

【国際特許分類第6版】

C08L 77/06 LQW

B32B 27/34

C08J 5/18 CFG

// C08L 77:06

【FI】

C08L 77/06 LQW

B32B 27/34

C08J 5/18 CFG

手続補正書

平成9年7月22日

特許庁長官 荒井 海 光 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第193786号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 アモコ・コーポレーション

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 205号

電話 (3270) 6641~6

氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 泰 三

4. 補正対象書類名

明 細 書

5. 補正対象項目名

特許請求の範囲

発明の詳細な説明

6. 補 正 の 内 容

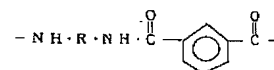
原 紙 の 通 り

別紙

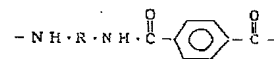
I. 特許請求の範囲を以下の通り補正する。

FIG. 以下の反復単位:

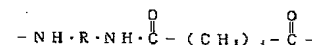
A



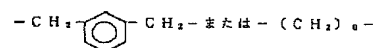
B



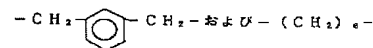
C



をA、B及びC中のジカルボン酸のモル比が49.5~0.5/0~20/0.5~49.5となる割合で含むポリウレタン組成物であって、Rは、



を有する二価の基であり、ただしこれらの基:



は単位A、B及びC中にモル比約0.5~50/49.5~0で含まれるポリウレタン組成物。

2. ガラス転移温度が90℃以上であり、融点透過速度が約2.0cc・mi

(2)

3

1/100平方インチ・日・気圧以下である請求項1に記載のポリアミド組成物。

3. 前記ポリアミド組成物は、約9.9乃至1重量%の無定形ポリフタルアミドと約1乃至約9.9重量%のメタキシレンジアミン含有ポリアミドとの混和性ブレンドを含む請求項1に記載のポリアミド組成物。

4. 前記ポリアミド組成物は、約7.5乃至約2.5重量%の無定形ポリフタルアミドと約2.5乃至約7.5重量%のメタキシレンジアミン含有ポリアミドとの混和性ブレンドを含む請求項1に記載のポリアミド組成物。

5. 前記ポリアミド組成物は、約6.0乃至約4.0重量%の無定形ポリフタルアミドと約4.0乃至約6.0重量%のメタキシレンジアミン含有ポリアミドとの混和性ブレンドを含む請求項1に記載のポリアミド組成物。

6. 前記無定形ポリフタルアミドは、イソフタル酸とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのモル比50/27.5/0~22.5/50のコポリマーである請求項3、4又は5に記載のポリアミド組成物。

7. 前記無定形ポリフタルアミドは、イソフタル酸とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとのモル比30/20/50のコポリマーである請求項3、4又は5に記載のポリアミド組成物。

8. 前記メタキシレンジアミン含有ポリアミドは、アジピン酸とイソフタル酸とメタキシレンジアミンとのモル比約50/35/0~15/50のコポリマーである請求項3、4又は5に記載のポリアミド組成物。

9. 前記メタキシレンジアミン含有ポリアミドは、アジピン酸とメタキシレンジアミンとのモル比約50/50のコポリマーである請求項3、4又は5に記載のポリアミド組成物。

10. フィルム、ラミネート又は成形品の形態の請求項1乃至9のいずれかに記載のポリアミド組成物。1

4

II. 明細書の発明の詳細な説明を下表の通り補正する。

頁	行	補正前	補正後
4	14-15	メタキシレン	メタキシリレン
6	12-13	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
7	2-3	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	5-6	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	8	パラキシレンジアミン	パラキシリレンジアミン
	17	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	19-20	メタキシレン基	メタキシリレン基
8	2	メタキシレン基	メタキシリレン基
	4	メタキシレン	メタキシリレン
	11	メタキシレン基	メタキシリレン基
	16	メタキシレン	メタキシリレン
9	8-9	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	15	メタキシレン基	メタキシリレン基
	15-16	メタキシレン基	メタキシリレン基
10	16	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
11	5	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	9-10	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	13	メタキシレン基	メタキシリレン基
12	12	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	16	メタキシレン	メタキシリレン
13	14	メタキシレン	メタキシリレン
17	6-7	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
18	11-12	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	17	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
19	10	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン
	18-17	メタキシレンジアミン	メタキシリレンジアミン

20	メタキシレン基	メタキシリレン基
20	12	メタキシレンジアミン
21	10	メタキシリレンジアミン
	11	メタキシリレンジアミン
	19	メタキシリレンジアミン
22	6	メタキシリレンジアミン
	15	メタキシリレンジアミン
25	4	メタキシリレンジアミン
31	10	メタキシレンアジバミド
36	4	メタキシリレンジアミン
	7-8	メタキシリレンジアミン
38	20	メタキシリレン
39	14	メタキシリレンジアミン
	16-17	メタキシリレンジアミン
41	4	メタキシリレンジアミン
	10	メタキシリレンジアミン
42	3-4	メタキシリレンジアミン
	15-16	メタキシリレンジアミン